

フロー法CODセンサーによる 水質連続監視システム

伊永 隆史^{*}, 讃岐 三之助^{**}

^{*}岡山大学工学部・環境管理センター
岡山市津島中3-1-1

^{**}サヌキ工業株式会社
東京都西多摩郡羽村町緑ヶ丘3-4-13

概要

フローインジェクション分析方法(FIA)が日本工業規格JIS K 0126として、1989年2月に一般通則化されたため、この種の流通式プロセスを用いたフロー法化学計測装置を水質モニタリングに利用できる技術状況が整いつつある。フロー法は細管内連続流れを用い、目的成分を時間制御された反応条件下で精密にセンシングする機能を有するが、クロマトグラフィーと異なり多数の成分を分離識別する機能は通常持たないので、COD、全リン、全窒素などのような不特定成分や分子量分布をもつ生化学物質の水質計測監視に適した先進的な水質自動計測技術として期待されている。

本研究では、著者らが開発したフロー法CODセンサーについて、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、硫酸セリウム(IV)を酸化剤とした開発までの経過、実際の水質計測に適用し手分析による指定計測法で得られた計測値と比較した結果などを述べる。両計測値の相関は良好であることを認めたと、CODセンサーを水質モニタリングに使用する際の問題点として、特に水試料中のSSがポンプおよび反応管などのトラブル原因となるため、対象水によっては前処理を必要とすることがわかった。そこで、これらの結果に基づいて装置設計基準の見直しを行い、全体システムとして評価することとした。さらに、このセンサーの応用例として、河川水の水質連続監視システムへ発展させるための諸検討についても述べる。

キーワード

水質連続監視システム、フローインジェクション分析法、CODセンサー、COD、全リン、全窒素、指定計測法、相関、前処理、流通式、フロー法化学計測装置

1. 流通式による水質連続監視の考え方

有機性水質汚濁は、わが国をはじめ先進諸国での閉鎖性水域の代表的環境問題となって久しいが、わが国では汚濁指標は水質汚濁防止法によって海域についてはCOD、河川についてはBODと定められている。しかし、瀬戸内法や湖沼法等の総量規制施行により1981年以降指定水域では河川へ放流する場合でもCODにかかる汚濁負荷量計測が必要となった。わが国ではCODの指定計測法に“100℃における酸性過マンガン酸カリウム消費量”が採用されているため、手分析操作をそのまま機械装置化したCOD自動測定装置が普及し、これを補う形でTOC計、TOD計、UV計が認可され、10,000台以上が工程排水モニタリング目的で稼働している。ところが、水資源を守るための総量規制制度が発足してから約8年が経過したにもかかわらず、クロロフィルaのような水生植物や微生物などもCODとして評価してしまうという指定計測法自身の問題や、指定計測法との相関性があまり十分とはいえないUV計の普及などで行政対応が必ずしも的確

といえない部分もある。そして、閉鎖性水域における赤潮の発生等では所期の目的を必ずしも達成しているとはいえない昨今の情勢を考えると、より機能性に優れた新方式のCOD自動計測装置を開発・普及し、広域にわたる統一的な連続監視システムの構築をはかる必要があると思われる。

著者らは、1975年にフローインジェクション分析法(FIA)が発明されて以来、この方法論の将来性・発展性・実用性に最も早くから着目した一人として、水質計測・プロセス計測への応用を主目的とした開発研究を展開、COD自動計測装置については実験室レベルではほぼ完成の域にまで到達したとの評価も一部で受けている^{1,2,3)}。しかし、実際の工場排水や河川水・湖沼水・海水等の水試料への適用はまだ不十分でこれからの課題となっており、特にFIAに基づく水質連続監視システムの確立を目指した場合にはまだ問題点も多く、SS成分の取扱いやCOD値の指定計測法相関性などでトラブル要因を残している。

本研究では、FIAが1989年2月に日本工業規格JIS K 0126として一般通則化されたのを契機に、分析装置メーカーとの共同研究によってフロー法によるCOD自動計測装置(以下、フロー法CODセンサー)の実用モデル開発及びそれを装備した水質連続監視システムの適用性について検討した結果を報告する。

なお、フローセンシング装置の試作に当たっては、次の諸条件を満足するように配慮した。

- (1) 指定計測法COD値に対して十分な相関が得られる。
- (2) 流通式分析操作の採用により、反応時間30分の場合でも1時間に10検体以上の連続計測が可能で、水質の常時監視に適する。
- (3) 回分式の既存COD自動測定装置に比べ、試薬の使用量および測定後の廃液量が大幅に少ない。
- (4) 塩化物イオンの影響を受けにくく、銀塩等の添加を必要としない。
- (5) 測定波長の切り換えにより、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、硫酸セリウム(IV)のいずれの酸化剤でも使用できる。
- (6) 装置は簡単な構造をもち小型・全自動で、運転操作が簡単である。
- (7) 少なくとも1週間の無人運転が可能で、連続モニタリング機能がある。
- (8) 排水試料は原則としてろ過したものを供給する。

2. ボンピング機構と連続運転性能

本CODセンサー Table 1 各種定流量マイクロポンプのボンピング機構と機能性

ボンピング機構	形 式	流量可変方法	適 用 機 種	主な用途
ブランジャー	偏芯カム方式	ストローク長可変	シングル, 2連, 4連	HPLC
	ダブル偏芯カム方式	ストローク長可変	2連, 4連	HPLC, *ストカラム
	リニアカム方式	回転数可変	ミキシング, 無脈流	FIA, *ストカラム
シリンジ	ボールネジ方式	回転数可変	計量送液	医用機器, SFC
	リンクカム方式	固定(クランク式)	精密送液	小容量送液
ガス圧送	ガス圧送方式	バルブ	定常送液	産業プロセス
その他	ペリスタ, ベローズ, ダイアフラムなど	長時間の定流量送液は無理	一般送液	FIA, 実験装置 産業プロセス

ポンプのボンピング機構に着目し、FIAで重要と思われるフローパターン、ピーク形状、流量安定性等を実験的に検討した。その結果、通常FIAで用いられてきたペリスタポンプではチューブの材質や送液機構からみて、一定流量で長時間にわたって送液することは本質的に無理なことを認めた。ブランジャーポンプでは偏芯カム方式、ダブル偏芯カム方式、リニアカム方式に適性を認めたが、リンクカム方式、ボールネジ方式のシリンジポンプでは試薬溶液の連続供給で問題がある。なかでも、リニアカム方式ブランジャーポンプが広い流量範囲にわたってベースラインが安定し、FIA用微量送液ポンプとしてベースライン安定性等で最も適しているとの結論を得た。従って、本研究ではサヌキ工業製リニアカム方式のブランジャーポンプを採用することとした。

3. フロー法CODセンサーの開発

従来の実験室レベルのFIA装置を用いた結果から、下水・し尿等、実験室廃液、大学工程排水、工場排水等について指定計測法とFIA法COD値の相関を検討したところ、両方法ともおおむね一致した値が得

本研究ではこれまでの一連の実験室レベルでの基礎から応用にわたる研究成果を踏まえて、COD自動計測装置を開発目標に設定し、FIA装置の専門メーカーであるサヌキ工業の協力を得てFig. 1に示すような実用的フロー法CODセンサーを設計・試作した⁴⁾。試験装置は岡山大学環境管理センターに、総量規制用回分式COD自動測定装置と隣接設置された。

実用性試験の結果によるとセンサーはTable 2に示すような操作条件のいずれかで運転すれば過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、硫酸セリウム(IV)のいずれでも酸化剤として使用でき、酸化剤として重クロム酸カリウムや硫酸セリウム(IV)を用いた場合には、所期の目的どおり無人で1週間以上安定して連続運転できる見通しが得られた。しかし、酸性過マンガン酸カリウムを用いた場合には正リン酸を添加してもやはり酸化マンガン(IV)の副生を完全に防止するのは無理なので、排水性状にもよるが1週間の連続運転は難しいことを再確認した。従って、指定計測法と同じ試薬・組成で実施しようとするれば装置面での抜本的改革が必要なので、本研究では欧米で採用されている重クロム酸カリウムを酸化剤として用いる方法に重点を置いて検討を行った。

ただし、重クロム酸カリウム含有した測定廃液の後処理には注意が必要である。

このフロー法CODセンサーで得られたCOD値と指定計測法に準拠した回分式プロセスによる市販装置で得られたCOD値とを比較評価するため、酸化剤として重クロム酸カリウムを用いた場合の相関をFig. 2に示す。なお、硫酸セリウム(IV)を用いた場合でも回分式装置のCOD値と良い相関が認められた。本センシング装置では100メッシュのステンレスフィルターによる排水試料の前ろ過を行ったが、今回試料とした大学工程排水の場合は比較的清澄であったので、前ろ過によりSSが除去されても相関性にはほとんど影響が認められず、SSを相当量含む下水試料を用いて得られた結果からもろ過による前処理を行った場合でも相関関係は一応成立することがわかった。しかしながら、広く一般排水を対象に考えた場合には指定計測法と本法とでCOD値が一致しない場合はもとより、ろ過によりSS中のCOD成分が除去され相関性を悪化させる場合なども種々想定されるため、排水試料の前処理には慎重な配慮が必要と考えられる。

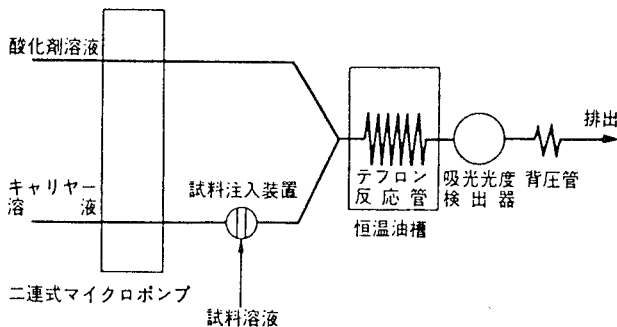


Fig. 1 フロー法CODセンサー

Table 2 フロー法CODセンサーの操作条件と性能評価

酸化剤	KMnO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	Ce(SO ₄) ₂
反応試薬液組成	KMnO ₄ /H ₂ O	K ₂ Cr ₂ O ₇ /50% H ₂ SO ₄	Ce(SO ₄) ₂ /2% H ₂ SO ₄
キャリア液組成	10% H ₂ SO ₄ + 20% H ₃ PO ₄	H ₂ O	H ₂ O
反応管[管径×管長] (mm)	1φ×10000	1φ×10000	1φ×4000
反応温度 (°C)	100	120	100
総流量 (ml/min)	0.4	0.6	0.4
平均滞留時間 (min)	30	20	12
検出波長 (nm)	525	445	320
検出限界濃度 (mg/l)	5	5	2
Cl ⁻ 許容濃度 (mg/l)	<200	<100	—
試料注入量 (μl)	30	100	50
サンプリング速度 (sample/h)	10	15	20
相対標準偏差 (%)	0.6	0.4	1.0
COD標準物質	ラクトース、D-グルコースなど	D-グルコース	L-グルタミ酸 +ラクトース(5:1)

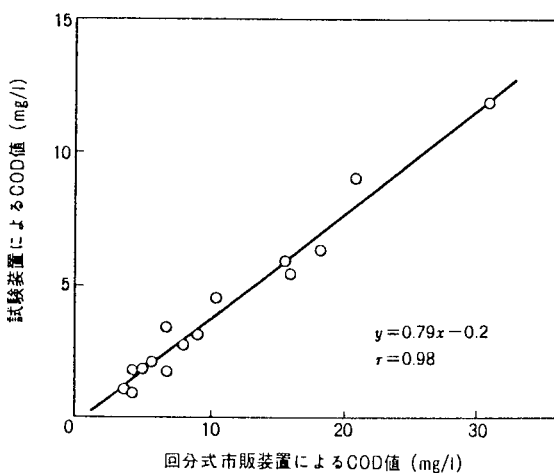


Fig. 2 指定計測法に準拠したCOD値との相関性

4. フロー法CODセンサーの高機能化

従来COD測定が困難とされていた河川水をはじめとする環境水試料のCOD連続モニタリングへ応用する目的で、トリプルラインのCODセンシング装置を開発した。つまり酸化剤を直接吸光度検出したのでは感度向上に限界があることから、酸化反応終了後に3番目の流路から発色試薬を加え、残存したクロム(VI)を後発色検出すれば高感度化を達成できる。このポストカラムをもつ高感度CODセンサーによれば0.1~5 mg/lの低濃度CODの連続計測が可能となるので、河川水、雨水、水道水、あるいはイオン交換水などの水試料について従来は不可能とされていた低濃度CODモニタリングの可能性を明らかにできた。

さらに、試料注入部を取り去り、水試料を連続的に供給する連続フロー法CODセンサーを開発したところ、完全連続の監視データを取得するうえで利点があり、モニタリング装置として適することを認めた。

5. 水質連続監視システムの検討

これらのCODモニタリング装置の実用化に当たっては自動サンプリングやSS前処理などの付加的プロセスも含め、Fig. 3のような一体型システムとして設計・評価していくことが重要であることが本研究によって明らかになった。評価項目、評価基準等の設定とフィールドでの評価実施が今後の課題であろう。

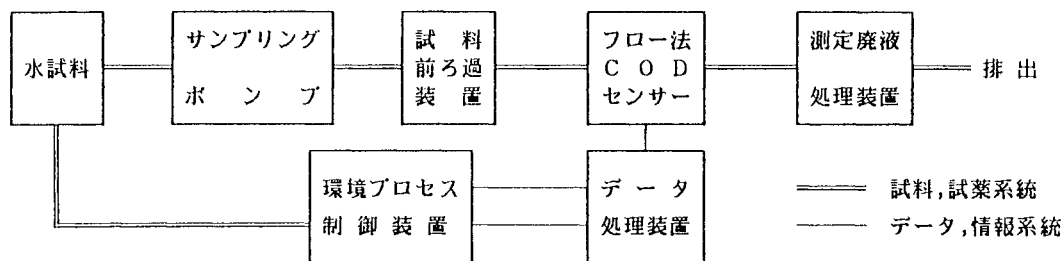


Fig. 3 フロー法センサーによる水質連続監視システム (モニタリング・管理・制御機能を含む。)

また最近、湖沼や内湾などの閉鎖性水域における富栄養化防止のため湖沼法が制定されたため、全リン及び全窒素連続モニタリング装置が回分式で開発されているが、流通式による新方式のものについても著者らをはじめいくつかの報告があり、著者らもCODセンサーの開発で蓄積した酸化還元反応系に関するノウハウからFIA技術の応用により、実用的装置の開発で既にある程度の成功を納めている⁵⁾。

現在、細管内流れ特性⁶⁾と最新オプトエレクトロニクス技術³⁾などを駆使してフロー法センサーと呼ぶのにふさわしい装置の小型化・高機能化を達成するための諸検討が進められている。フロー法によるセンシング装置は、インラインで水質計測に使用、オンラインで水質情報が得られる水質連続監視システムが期待できるので、将来は環境化学計測分野で技術革新の一つとなることも望める周辺環境が整ってきたといえる。

本研究の一部は、財団法人鉄鋼業環境保全技術開発基金の助成によった。

引用文献

- 1) 伊永隆史(1986) 流通式分析プロセスによる化学計測, 化学工学, 50(10), 729.
- 2) 伊永隆史(1987) 流通式化学計測法の革新—フローインジェクション分析法による水質自動連続測定—, Hitachi Sci. Instrum. News, 30(2), 2713-2721.
- 3) 伊永隆史(1989) プロセス制御・排水処理に期待される分析技術, 化学工業, 40(1), 61-73.
- 4) サヌキ工業(1988) FIA-3000によるD-グルコース溶液中のCOD測定, 第25回分析化学講習会テキスト, 日本分析化学会中国四国支部, p.106-107.
- 5) 伊永隆史, 岡田公子(1986) フローインジェクション法による排水中の全リンの自動測定システム, 分析化学, 33(12), 683-686.
- 6) 高橋照男, 伊永隆史(1987) 細管内流れとその応用, ケミカルエンジニアリング, 32(4), 475-479.